NOTICE

SUR LES

TRAVAUX SCIENTIFIQUES

DE

M. P. HAUTEFEUILLE,

MAITRE DE CONFÉRENCES A L'ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE.

1865-1878.



PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE,

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,

SUCCESSEUR DE MALLET-BACHELIER,

Quai des Augustins, 55

1878

NOTICE

SUR LES

TRAVAUX SCIENTIFIQUES

DE

M. P. HAUTEFEUILLE,

MAITRE DE CONFÉRENCES A L'ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE.

1863-1878.

MINÉRALOGIE.

REPRODUCTION DES MINÉRAUX TITANIFÈRES.

(Annales de Chimie et de Physique, 4e série, t. IV, p. 129.)

Depuis que MM. Ebelmen, Becquerel, de Senarmont, Daubrée et H. Sainte-Claire Deville, par l'emploi de réactifs chimiques, ont reproduit les plus importantes espèces minérales des filons, une nouvelle branche de la Minéralogie est définitivement fondée, et le géologue possède une base expérimentale pour doter la Science d'une explication démontrée des phénomènes qui ont amené la cristallisation des minéraux.

Pour satisfaire au moins en partie aux conditions qui rendent les synthèses minérales utilisables dans les spéculations des géologues, j'ai réalisé simultanément ou successivement la reproduction d'espèces minéralogiques associées dans un même gisement et renfermant toutes un élément commun, l'acide titanique.

J'ai multiplié les procédés chimiques au moyen desquels on transforme l'acide titanique libre ou combiné en minéraux véritables. J'ai classé et

comparé ces procédés; les plus intéressants sont ceux qui, en utilisant les réactions présumées de la nature, n'emploient comme réactifs que les substances les plus répandues. Je me suis servi de préférence, pour minéraliser cet acide et transformer les minéraux titanifères les uns dans les autres, des substances communes des gîtes métallifères et des émanations volcaniques. Le fluorure de calcium, l'acide chlorhydrique et la vapeur d'eau suffisent pour préparer toutes les variétés connues des espèces minérales appartenant à la famille des titanides.

Reproduction du rutile.

(Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. LVII, p. 148.)

C'est l'acide chlorhydrique gazeux, qu'on sait exister dans les fumerolles à l'état sec et à l'état humide, qui m'a permis de préparer artificiellement les variétés les plus remarquables du rutile.

M. H. Sainte-Claire Deville ayant prouvé que cet hydracide transforme à haute température l'acide titanique amorphe en petits cristaux quadratiques en vertu de deux réactions inverses, je n'ai eu qu'à varier les conditions accessoires qui président à la formation du chlorure de titane et à sa décomposition par la vapeur d'eau pour reproduire des cristaux mesurables appartenant aux variétés suivantes :

1° Le rutile aciculaire identique à celui qu'on rencontre engagé dans le quartz hyalin; ce rutile est obtenu à volonté en cristaux jaunes ou bleus;

2° Le rutile laminaire tel qu'on le rencontre à New-Jersey;

3° La sagénite de Saussure.

Reproduction de la brookite et de l'arkansite.

(Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. LVII, p. 150.)

M. Daubrée a reproduit la brookite en décomposant le chlorure de titane par la vapeur d'eau.

Je suis également parvenu à faire cristalliser l'acide titanique sous les formes caractéristiques du titane brookite. L'acide chlorhydrique gazeux ayant passé sur du fluorure de calcium chauffé, et contenant par conséquent de l'acide fluorhydrique, est le meilleur agent minéralisateur pour cette espèce. La cristallisation conserve les mêmes caractères, lorsqu'on décompose le fluorure de titane par la vapeur d'eau, si l'on satisfait à la condition d'effectuer le mélange des vapeurs à une température de 900° environ. J'ai pu, en variant les conditions de cette décomposition, préparer la broo-

kite lamelliforme, l'arkansite des États-Unis et la brookite de l'Oural. Les trois variétés artificielles possèdent la densité caractéristique de l'acide titanique trimétrique.

Reproduction de l'anatase.

(Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. LIX, p. 188.)

Le fluorure de titane, quel que soit le procédé employé pour le préparer, est décomposé par l'eau en vapeur, et le produit fixe obtenu est l'acide titanique J'ai démontré que cette décomposition, qui fournit tantôt des cristaux de rutile, tantôt des cristaux de brookite, peut également donner des cristaux de titane anatase. Lorsque le mélange des vapeurs se fait dans un tube de platine maintenu à 800° environ, l'acide titanique formé, chimiquement pur, a la densité de l'anatase et les formes caractéristiques de cette espèce.

En faisant passer de l'acide chlorhydrique chargé de vapeurs de fluorure de titane sur une argile très-fissurée et incomplétement desséchée, qu'on porte lentement à la température de 800°, on obtient, d'après mes expériences, des octaèdres isolés ou réunis en druse dans les anfractuosités du bloc d'argile. La dimension et la perfection de forme des cristaux ainsi obtenus montrent, d'une façon saisissante, qu'on peut reproduire par la voie sèche les espèces minérales avec une fidélité qui ne laisse rien à désirer. La lenteur de l'accroissement des cristaux est le seul obstacle invincible à la préparation d'échantillons de collection. L'anatase formée aux dépens du fluorure titanique dans les fissures de l'argile est peut-être le plus remarquable exemple du parti qu'on peut tirer de l'emploi des agents minéralisateurs gazeux, car les cristaux obtenus dans ces conditions rappellent, vus à la loupe, les beaux échantillons du Saint-Gothard.

On obtient d'ailleurs à volonté l'anatase en cristaux bleu-violet et en cristaux incolores.

La nature de l'anatase a été fort discutée par les minéralogistes. Berzélius, tout en donnant l'anatase comme une troisième forme de l'acide titanique, émit l'opinion que ce minéral pouvait être une épigénie d'oxyde bleu de titane. L'analyse chimique seule ne pouvait résoudre cette question. La synthèse de l'anatase incolore, réalisée dans un gaz oxydant, établit que le titane y existe, dès que ce corps prend l'état solide, à son plus haut degré d'oxydation, et que la coloration bleue ordinaire à ce minéral tient à la réduction facile de l'acide titanique au moment où il prend cette forme.

Reproduction du sphène et de la greenovite.

(Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. LIX, p. 698.)

J'ai constaté que l'acide titanique amorphe, chauffé au rouge avec de la silice et du chlorure de calcium (produit par la décomposition du spath fluor par l'acide chlorhydrique), se minéralise très-rapidement, et qu'il se forme un silicotitanate de chaux identique avec l'espèce naturelle appelée *sphène*.

L'acide titanique cristallisé ne résiste pas non plus à l'action de ce mélange : le rutile est rongé, et des cristaux de silicotitanate, quelquefois très-nets et très-brillants, s'y incrustent en grand nombre. Ces expériences, répétées en ajoutant un peu de chlorure de manganèse au chlorure de calcium, ont permis de préparer la greenovite.

Enfin, en opérant dans le charbon et dans une atmosphère réductrice, on a obtenu un sphène coloré en violet améthyste par le sesquioxyde de titane.

Reproduction de la pérowskite.

(Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. LIX, p. 732.)

La vapeur d'eau détruit le sphène contenu dans du chlorure de calcium en fusion et détermine la formation d'un nouveau minéral, d'une constitution plus simple, le titanate de chaux, connu sous le nom de *pérowskite*. Après avoir obtenu cette espèce minérale comme produit de la décomposition du sphène, j'ai dû chercher à la produire en l'absence de la silice, pour éliminer cette matière étrangère à sa constitution, qui, pouvant être entraînée lors de la cristallisation, jouait peut-être un rôle dans les anomalies optiques communes aux cristaux naturels et artificiels. Le chlorure de calcium, additionné d'une quantité suffisante de chaux vive, attaque l'acide titanique au rouge vif, et, après refroidissement, l'oxychlorure de calcium contient du titanate de chaux. Une chauffe rapide fournit des cristaux très-petits de pérowskite, mais d'une parfaite homogénéité. Il est facile de les nourrir en prolongeant la durée de l'expérience, mais ils sont alors striés, fragiles, et ceux mêmes qui ont conservé une enveloppe régulière, examinés dans la lumière polarisée, présentent des plages rectangulaires juxtaposées, diversement colorées, à la façon des cristaux naturels de cette espèce.

REPRODUCTION DES SILICATES ALUMINEUX.

(Bulletin de la Société philomathique de Paris, 7ᵉ série, t. II, p. 62.)

Avant mes recherches sur la reproduction de l'albite et sur celle de l'orthose, on ne connaissait pas de méthode générale permettant d'obtenir les silicates alumineux plus ou moins acides en cristaux bien caractérisés. On avait, à la vérité, trouvé dans la partie supérieure de certains fourneaux à cuivre des cristaux très-nets d'orthose; mais, comme on n'avait pu imiter les procédés qui avaient apporté par sublimation ces cristaux à côté de blende cristallisée, ces faits intéressants n'avaient rien révélé de positif sur les conditions qu'il faut réaliser pour obtenir les silicates alumineux sous les formes où la nature nous les présente si souvent.

Bien que ces minéraux soient le plus souvent des produits de la voie humide et qu'ils se forment probablement tous avec une grande facilité sous l'influence de l'eau surchauffée, conformément aux belles expériences de M. Daubrée, je me suis attaché à les reproduire par la voie sèche. Le même résultat est, dès lors, atteint par des procédés très-divers qui, tous, peuvent un jour éclairer l'histoire si complexe de la cristallisation des éléments des roches.

La voie sèche permet, en effet, de préparer ces corps avec une grande facilité. Si jusqu'à ce jour les expérimentateurs ont échoué, cela tient à ce qu'on est très-exposé à détruire les minéraux feldspathiques, fusibles par eux-mêmes, et surtout dans les milieux aptes à les former. Les réactions, que j'utilise, changent de sens avec la température. La cristallisation est le résultat final de formations et de destructions successives s'accomplissant au-dessous du point de fusion du minéral qu'il s'agit de préparer.

Une température très-élevée, loin d'avoir produit beaucoup de minéraux, les détruit à peu près tous. Ceux qui nous occupent passent à l'état d'émail, qu'avant les très-récentes expériences de MM. Fouqué et Michel Lévy on ne savait pas dévitrifier.

J'obtiens les silicates alumineux acides, c'est-à-dire l'orthose et l'albite, en maintenant en présence les éléments de ces silicates avec certains sels fondus.

Les sels que j'ai le plus souvent employés sont les tungstates, les vanadates et les phosphates; ils m'ont permis de reproduire l'albite, l'orthose, le quartz, la tridymite et des minéraux variés appartenant aux filons stannifères, tous sous des formes identiques à celles des espèces naturelles corres-

pondantes. En outre, l'emploi de ces mêmes sels m'a permis de découvrir quelques combinaisons cristallisées non encore signalées dans le règne minéral.

Reproduction de l'albite.

(Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. LXXXIV, p. 1301.)

J'ai obtenu l'albite en portant au rouge sombre un mélange d'acide tungstique et d'un silico-aluminate de soude très-alcalin. L'acide tungstique s'empare d'une partie de l'alcali, et, si les poids de silice et d'alumine sont entre eux dans des rapports convenables, le silico-aluminate de soude, que l'acide tungstique ne décompose plus, quel que soit l'excès de cet acide, contient exactement la même quantité de soude que l'albite naturelle. Le produit de cette réaction a une composition constante et est entièrement cristallisé. Ce mode de préparation peut être remplacé par un autre plus intéressant et plus propre à mettre en évidence les propriétés minéralisatrices des tungstates. En effet, la silice et l'alumine n'ont pas besoin d'être au préalable combinées avec la soude. Un mélange de 6 équivalents de silice et de 1 équivalent d'alumine, maintenu pendant plusieurs jours au rouge sombre, après avoir été imprégné d'une petite quantité de tungstate de soude, se transforme intégralement en un silico-aluminate de soude cristallisé.

J'ai montré que cette préparation permet de contrôler synthétiquement la composition de l'albite, car le moindre écart dans le dosage de la silice entraîne la formation de tridymite ou d'oligoclase.

Les cristaux d'albite artificielle appartiennent au type triclinique et ne peuvent être distingués des cristaux naturels par aucune de leurs propriétés cristallographiques et optiques.

Ces cristaux sont presque tous constitués par des lames hémitropes; c'est là encore un trait de ressemblance, mais ils sont généralement maclés suivant une loi qu'on observe rarement sur les cristaux d'albite.

Reproduction de l'orthose.

(Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. LXXXV, p. 952.)

J'ai préparé l'orthose en portant à une température comprise entre 900° et 1000° un mélange d'acide tungstique et d'un silico-aluminate de potasse très-alcalin, contenant 1 équivalent d'alumine pour 6 équivalents de silice.

L'acide tungstique forme du tunsgtate de potasse aux dépens d'une partie de l'alcali du silico-aluminate, qui se trouve ainsi ramené à la composition de l'orthose. Ce silicate cristallise comme s'il était soluble dans le tungstate alcalin.

Un mélange de silice et d'alumine est minéralisé à une température élevée par le tungstate de potasse. Il se produit deux espèces minérales bien caractérisées, la tridymite et l'orthose, associées à un silicate alumineux basique, sans action régulière sur la lumière polarisée. Si la silice et l'alumine contenues dans le mélange sont exactement dosées, la tridymite et le silicate basique ne tardent pas à disparaître; leurs éléments concourent à l'accroissement des cristaux d'orthose.

Les cristaux d'orthose artificiel appartiennent au type monoclinique; ils sont rarement maclés. La forme dominante des cristaux varie un peu avec la température à laquelle s'est effectuée la cristallisation : à la température de la fusion de l'argent, les faces *mp* et a^1 sont les seules bien développées; à 900°, outre les faces *mp* et a^1, les cristaux portent tous les faces $b^{\frac{1}{2}}$, non encore signalées dans les cristaux de cette espèce.

Les axes optiques sont compris dans le plan de symétrie de l'orthose artificiel. Ces cristaux sont donc déformés à la façon de l'orthose de certaines roches volcaniques.

Cette reproduction, réalisée dans des conditions physiques et chimiques qui ne diffèrent de celles fournissant l'albite que par le remplacement de la soude par la potasse dans le sel en fusion, établit nettement que c'est la nature de l'alcali qui détermine le pseudo-dimorphisme dans le groupe des silicates $\dot{R}\,\ddot{A}l\,\ddot{S}i^6$.

NOUVELLES ÉTUDES SUR LA CRISTALLISATION DE LA SILICE.

(Bulletin de la Société minéralogique de France, avril 1878. — Bulletin de la Société philomathique de Paris, 7e série, t. II, p. 123.)

Les faits qui touchent à l'histoire de la silice ayant un intérêt exceptionnel pour le minéralogiste, j'ai expérimenté tous les agents chimiques qui m'ont paru propre à préparer ce corps à l'état cristallisé. Mes expériences avec les tungstates alcalins sont les seules achevées; elles établissent que la silice peut cristalliser par la voie sèche et passer à l'état de quartz identique au quartz des filons, ou à l'état de tridymite, espèce nouvelle découverte dans des trachytes par vom Rath et déjà reproduite par G. Rose.

Reproduction de la tridymite.

(Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. LXXXVI, p. 1133.)

La silice amorphe, maintenue à la température de la fusion de l'argent dans du tungstate de soude, cristallise. Les cristaux que j'ai préparés ainsi présentent les caractères cristallographiques et optiques de la tridymite. La densité des cristaux artificiels confirme la densité de la tridymite, donnée par vom Rath.

Reproduction du quartz.

(Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. LXXXVI, p. 1194.)

L'agent minéralisateur que j'emploie pour préparer le quartz est encore le tungstate de soude. Ce sel, fondu et maintenu à 750° environ, transforme à la longue la silice amorphe, ainsi que la tridymite, en doubles pyramides hexagonales ayant tous les caractères du quartz.

Les faces observées sur ces cristaux répondent aux symboles p, $e^{\frac{1}{2}}$, e^3, e^1, e^2 et x.

Les faces les plus développées sont celles des deux rhomboèdres e^3, e^1; la double pyramide hexagonale produite par la combinaison de ces deux formes a une hauteur double de la pyramide $p\,e^{\frac{1}{2}}$.

Je noterai que quelques cristaux portent des facettes plagiédrales et que l'on peut obtenir des pyramides extrêmement aiguës, qui rappellent les formes du quartz en obélisque de Chamouny.

Ces cristaux ont d'ailleurs la densité du quartz et sont très-fortement biréfringents.

ÉTUDES SUR LES TITANATES.

(Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. LIX, p. 732.)

J'ai établi qu'il existe deux groupes de titanates parallèles aux silicates monobasiques et bibasiques.

La magnésie, qui forme indifféremment des pyroxènes et des péridots, donne facilement un titanate monobasique et un titanate bibasique, tous les deux cristallisés.

La chaux ne paraît pas pouvoir se combiner à l'acide titanique dans des proportions différentes de celles qu'on observe dans la pérowskite : l'acide titanique en excès cristallise isolément; si c'est la chaux qui prédomine,

l'excès de base forme un oxychlorure, quand on opère en présence d'un chlorure, ou une matière vitreuse sans action sur la lumière polarisée, quand on chauffe le titanate de chaux avec de la chaux à une température assez élevée pour faire réagir les deux substances l'une sur l'autre.

Les oxydes de fer et de manganèse forment, comme la magnésie, des titanates bibasiques cristallisés.

RECHERCHES SUR LES MINÉRAUX CONTENANT DU VANADIUM.

Wagnérite du vanadium.

(Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. LXXVII, p. 896.)

Le seul chlorovanadate connu appartenait, par sa composition et sa forme cristalline, au groupe si naturel des apatites.

J'ai pu préparer un chlorovanadate de chaux appartenant par sa composition au groupe des wagnérites et nettement isomorphe avec la wagnérite de chaux.

Aux relations connues entre la vanadinite, la pyromorphite et la mimetèse on peut donc ajouter celles de même ordre entre la wagnérite du vanadium, l'espèce artificielle de wagnérite phosphorée décrite par MM. Deville et Caron, et la wagnérite arséniée, préparée par M. Lechartier.

Reproduction de la vanadinite.

(Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. LXXVII, p. 896.)

J'ai obtenu par la voie sèche le chlorovanadate de plomb en aiguilles jaunes et transparentes.

Ces cristaux ont la forme et la composition de la vanadinite.

REPRODUCTION DES PYROXÈNES ET DES PÉRIDOTS.

(Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. LIX, p. 732.)

J'ai indiqué les conditions dans lesquelles certains chlorures chauffés avec la silice fournissent des pyroxènes et des péridots, en me plaçant au point de vue de la comparaison à établir entre ces silicates et les titanates monobasiques et bibasiques.

CHIMIE MINÉRALOGIQUE.

CONTRIBUTION A L'HISTOIRE DES AGENTS MINÉRALISATEURS.

(Annales de Chimie et de Physique, 4e série, t. IV, p. 150. — Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. LXXXVI, p. 1133.)

J'ai trouvé que l'acide fluorhydrique gazeux jouissait de la propriété de minéraliser l'acide titanique à des températures comprises entre le rouge vif et le rouge très-sombre, tandis que l'acide chlorhydrique ne peut faire cristalliser cet acide qu'au rouge vif.

L'acide chlorhydrique n'exerce donc plus son action spéciale sur l'acide titanique à une température à laquelle l'acide fluorhydrique peut encore former aux dépens de l'acide titanique un fluorure décomposable par l'eau.

Il ne reste pas trace de fluor dans les échantillons d'acide titanique obtenus sous l'influence de l'acide fluorhydrique : c'est, comme l'a établi M. H. Sainte-Claire Deville, un trait essentiel de cette sorte d'action de présence exercée par les agents minéralisateurs sur les substances amorphes.

J'ai fait usage de cet agent minéralisateur pour obtenir la cristallisation de l'alumine, que l'acide chlorhydrique ne minéralise à aucune température. L'alumine est attaquée par cet acide et le fluorure d'aluminium est décomposable par l'eau; cet oxyde devait donc cristalliser comme cristallise l'acide titanique. En effet, l'expérience m'a permis de constater que l'acide fluorhydrique, alors même qu'il est mélangé d'une notable quantité d'eau en vapeur, transforme l'alumine en corindon.

La cristallisation de la silice a été obtenue dans mes expériences en vertu de réactions chimiques qu'il fallait connaître pour les diriger à son gré. C'est ainsi que l'alcali des tungstates alcalins attaque au rouge très-sombre la silice, en produisant un silicate alcalin, et l'acide tungstique reprend à une température inférieure l'alcali que la silice lui avait enlevé. Ces deux actions inverses se produisent successivement lorsque la température oscille entre certaines limites. Elles suffisent pour expliquer la cristallisation, sans qu'il soit besoin d'invoquer la solubilité de la silice dans le sel fondu. Ces réactions sont entièrement comparables à celles qui déterminent la cristallisation du sesquioxyde de fer chauffé dans l'acide chlorhydrique gazeux.

La reproduction des feldspaths par la voie sèche, en présence des tung-

states, des vanadates et des phosphates neutres, est également due à la formation temporaire et corrélative d'un sel acide, d'un silicate et d'un aluminate.

Influence du milieu gazeux sur la nature des minéraux d'origine ignée.

(Annales de Chimie et de Physique, 4e série, t. IV, p. 154. — Comptes rendus, t. LIX, p. 732.)

Lorsqu'on fait passer, à une température supérieure au rouge commençant, un courant d'acide chlorhydrique sur les principaux éléments des filons titanifères, acide titanique, spath fluor et silice, cet acide décompose le spath fluor, avec production de chlorure de calcium qui baigne les éléments en présence et d'acide fluorhydrique qui, en se mêlant à l'acide chlorhydrique, augmente beaucoup la puissance minéralisatrice du courant gazeux primitif. L'acide titanique ne peut alors être en combinaison et cristallise sous la forme de l'anatase, de la brookite ou du rutile. Je ne reviendrai pas sur la reproduction de ces espèces par les agents minéralisateurs; je rappellerai seulement que le rutile est le seul de ces minéraux qui soit stable à très-haute température. Si l'acide chlorhydrique a concouru à la cristallisation de ces trois espèces, le dégagement de ce gaz ayant pu être intermittent, il y a lieu de rechercher l'action du chlorure de calcium sur ces espèces mélangées à la silice, soit dans un gaz inerte, tel que l'azote, soit dans de la vapeur d'eau, pure ou mélangée d'acide chlorhydrique : le chlorure de calcium n'ayant d'action sur l'acide titanique et la silice qu'à très-haute température, il est inutile d'y soumettre le titane anatase et le titane brookite. Le rutile, chauffé avec le chlorure de calcium et la silice dans un gaz inerte, donne un minéral très-répandu dans les filons titanifères, le sphène ou silicotitanate de chaux; le sphène, baigné par le chlorure de calcium, est transformé, lorsqu'on fait intervenir la vapeur d'eau, en pérowskite; enfin une grande quantité d'acide chlorhydrique mélangé à de la vapeur d'eau transforme le sphène et la pérowskite en acide titanique cristallisé sous la forme du rutile. Ces transformations commencent et finissent au rutile, le seul des minéraux de titane stable à haute température dans une atmosphère humide et très-acide. La préparation du sphène et de la pérowskite aux dépens de minéraux cristallisés est un fait important, car la facilité avec laquelle le rutile se forme exclut l'acide titanique amorphe des réactions naturelles par la voie sèche.

Influence de la température sur la forme cristalline des corps.

(Annales de Chimie et de Physique, 4e série, t. IV. — Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. LXXXV, p. 952, et t. LXXXVI, p. 1194.)

Les reproductions du rutile, de la brookite et de l'anatase établissent que l'on peut à volonté obtenir l'acide titanique, sous l'une des trois formes incompatibles qu'il peut prendre, en le faisant cristalliser par un même agent dans des limites de température déterminées. C'est la première fois qu'on signale l'influence de la température sur les formes cristallines que prennent les corps sous l'influence des agents minéralisateurs.

La reproduction du quartz et celle de la tridymite par les tungstates en sont un nouvel exemple aussi net. La tridymite se forme à la température de la fusion de l'argent, et le quartz à une température moins élevée. L'aspect du quartz obtenu par la voie sèche est variable; les formes dominantes de cette espèce s'éloignent d'autant plus des formes du quartz hyalin des filons que la température à laquelle on l'a préparée a été plus élevée.

J'ai constaté également l'influence de la température à laquelle se fait la cristallisation de l'albite et de l'orthose; mais une différence de 400° ne détermine pas de dimorphie dans ces silico-aluminates acides. Le microcline, seconde forme du silico-aluminate de potasse acide, dont on doit la découverte à M. Des Cloizeaux, n'a pas pu être reproduit, par l'agent minéralisateur que j'ai employé, ni à 600° ni à 1000°. J'ignore encore ce que pourront me donner des expériences faites au-dessous de 600° et au-dessus de 1000°.

CHIMIE GÉNÉRALE.

Dissociation de l'acide iodhydrique.

(Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. LXIV, p. 608.)

Cet acide se dissocie à des températures qui se prêtent facilement à des déterminations thermométriques, et la tension de dissociation se déduit du volume d'hydrogène mis en liberté par l'action de la chaleur sur l'acide renfermé dans des tubes fermés à la lampe.

L'acide iodhydrique pur, chauffé progressivement, commence à se dissocier vers 180°, sous la pression ordinaire : la proportion du gaz dissocié atteint rapidement 2, 6 pour 100 à 440° et 3, 4 pour 100 à 700°.

La proportion de gaz dissocié parait augmenter rapidement avec la pression supportée par l'acide pour une température donnée; aussi la mousse de platine, qui agit d'ordinaire en condensant les gaz, produit-elle le même effet que la pression.

L'hydrogène et l'iode, qui ne se combinent pas sensiblement quand on fait passer ces deux corps dans un tube chauffé, entrent en combinaison à la même température quand on opère en vases clos, surtout sous pression : la présence d'un excès d'iode exerce une remarquable influence sur la proportion d'acide formé dans ces conditions. Ces faits conduisent à l'explication de la combinaison de l'hydrogèoe et de l'iode en présence de la mousse de platine.

Eo faisant passer sur de la mousse de platine, maintenue à une température fixe, des volumes rigoureusement égaux d'hydrogène et de vapeur d'iode, la combinaison des deux gaz a lieu d'une manière partielle seulement; la proportion des éléments restés libres est rigoureusement égale à celle qui se sépare lorsqu'on fait passer de l'acide iodhydrique à la même température sur la mousse de platino. La réversibilité est donc établie par l'expérience en présence de la mousse de platine. En l'absence de ce corps, il faut, pour obtenir un équilibre indépendant de l'état initial, un temps d'autant plus long qu'on opère à une température à laquelle le verre est le moins rapidement attaqué par l'acide iodhydrique.

J'ai prouvé qu'un mélange d'iode et d'hydrogène attaque fortement le verre, même avant la température rouge, et que le sulfate de soude que le verre contient d'habitude trahit sa présence par la formation d'acide sulfhydrique.

Les équilibres variables avec la température, fixés par des expériences réalisées dans des vases de verre, sont donc le résultat de réactions complexes entre l'iode, l'hydrogène, l'acide sulfhydrique et l'eau.

Sur quelques réactions inverses.

(Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. LXIV, p. 704.)

J'ai étudié la transformation de l'iodure d'argent en chlorure d'argent sous l'influence de l'acide chlorhydrique gazeux, ainsi que celle des iodures

de plomb, de mercure et d'ammonium en chlorures de plomb, de mercure et d'ammonium.

J'ai montré que les résultats de mes expériences sur l'iodhydrate d'ammoniaque ne permettent pas de supposer que ce sel soit entièrement décomposé par le seul fait de sa vaporisation.

DISSOCIATION.

Existence d'un maximum de la tension de dissociation.

(Comptes rendus, t. LXXIII, p. 443, et t. LXXXIV, p. 946. — Annales de Chimie et de Physique, 5e série, t. VII, p. 454.)

Dans plusieurs Notes, nous avons établi, M. Troost et moi, qu'il existe des composés susceptibles de se produire à une température supérieure à celle qui détermine leur décomposition complète.

Nous avons signalé cette propriété remarquable dans le protochlorure de platine, dans l'ozone, dans le sesquichlorure de silicium et dans deux composés découverts par nous, le protochlorure de silicium et le sous-fluorure de silicium.

Parmi les corps décomposables par la chaleur, il en est un certain nombre qui sont donc susceptibles de se produire et, par suite, de présenter de la stabilité à une température très-supérieure, aussi bien qu'à une température inférieure à celle qui détermine leur décomposition complète. Il en résulte que quelques composés, susceptibles de se décomposer complétement aux températures de nos foyers, peuvent exister dans l'atmosphère du Soleil, même si sa température est, comme on l'admet, supérieure à celles que nous pouvons produire.

Transformations isomériques et allotropiques des corps vaporisables.

(Annales scientifiques de l'École Normale supérieure, 2e série, t. II, p. 254.)

En opérant sur certaines vapeurs, nous avons observé, M. Troost et moi, que chacune de ces vapeurs non saturées abandonne sous forme solide un corps différant par ses propriétés de celui que peut fournir, à la même température, la condensation de la même vapeur saturée. Nous avons réalisé, en utilisant cette propriété, un certain nombre de transformations isomériques ou allotropiques sans passer par une condensation préalable. L'isomère formé aux dépens d'une vapeur non saturée peut se déposer,

contrairement à ce que l'on observe pour la condensation des vapeurs à l'état de saturation, sur les points les plus chauds des parois des vases qui les contiennent.

Le dégagement de chaleur qui accompagne une transformation de ce genre est, d'après nos expériences calorimétriques, beaucoup plus grand que celui qui se produit lors de la simple condensation de la même vapeur.

L'étude des lois de ces transformations isomériques ou allotropiques montre que, à l'instar de celles de la dissociation, les lois qui régissent les transformations aux dépens des vapeurs sont analogues à celles assignées à la vaporisation.

Nous avons appelé *tension de transformation* la tension qui limite une transformation, et nous avons réservé l'expression de *tension maximum de vapeur* pour désigner, ainsi qu'on le fait en Physique, la pression que supporte une vapeur au contact d'un corps qui l'émet.

Cette distinction nette et précise entre la tension maximum d'une vapeur et la tension de transformation permet de comprendre le phénomène complexe présenté par une substance qui, à une même température, peut se vaporiser et se transformer. On a d'abord, pendant un temps plus ou moins long, une tension maximum de vapeur, limitant le phénomène physique de la vaporisation, puis, finalement, une tension minimum qui limite le phénomène chimique de la transformation.

Cette distinction, que nous avons établie par une étude approfondie de l'acide cyanique, nous a permis d'analyser complétement la transformation allotropique du phosphore, et de séparer des phénomènes jusqu'ici confondus et regardés, malgré leur différence profonde, comme devant obéir à une seule et même loi.

CHIMIE MINÉRALE.

Recherches sur les alliages de l'hydrogène avec les métaux.

(Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. LXXVIII, p. 807 et 968. — Annales de Chimie et de Physique, 5e série, t. II, p. 275.)

En étudiant avec M. Troost les conditions de l'absorption de l'hydrogène par les métaux alcalins, nous avons constaté que l'hydrogène se combine à

ces métaux et que les composés obtenus ont, comme les alliages ordinaires, les propriétés caractéristiques des métaux. Ils répondent aux formules K^2H et Na^2H.

L'étude du palladium hydrogéné de M. Graham nous a permis de reconnaître l'existence d'un alliage défini dont la formule est Pa^2H.

Graham avait cherché à déterminer la densité de l'*hydrogénium* et obtenu des nombres variant de 1,708 à 0,733. Nous avons pu déduire de la densité des alliages de composition définie Na^2H et Pa^2H, pour la densité de l'hydrogène combiné au sodium, le nombre 0,63, et pour celle de l'hydrogène combiné au palladium, le nombre 0,62. L'accord de ces deux déterminations permet de présenter leur moyenne, 0,625, comme une première approximation au moins probable de la densité de l'hydrogène allié aux métaux. Cette densité est très-voisine de celle de 0,59 du lithium, le plus léger de tous les métaux.

Le calcul donne, pour le volume atomique de l'hydrogène combiné au sodium, le nombre 1,59, et, pour celui de l'hydrogène combiné au palladium, le nombre 1,60. Le volume atomique de l'hydrogène est donc le plus petit des volumes atomiques connus.

Phosphore.

(Annales scientifiques de l'École Normale supérieure, 2e série, t. II, p. 272. — Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. LXXVIII, p. 748.)

Dans les études sur les transformations du phosphore que nous avons faites en commun, M. Troost et moi, nous avons obtenu du phosphore rouge dans des états très-différents.

Préparé à 580°, le phosphore rouge a manifestement éprouvé un commencement de fusion et présenté des cavités tapissées de petits cristaux de phosphore rouge ou remplies de phosphore en fines aiguilles formant un feutrage.

C'est seulement lorsque le phosphore rouge est cristallisé qu'il présente les caractères qu'on est habitué à rencontrer dans les espèces minérales définies, car le phosphore rouge amorphe présente des propriétés qui varient avec les échantillons. En effet, nous avons reconnu, par des mesures calorimétriques et de nombreuses déterminations de poids spécifiques, que la densité et la chaleur de combustion, ces deux caractères de l'espèce, varient d'une manière continue dans les échantillons formés à des températures graduellement croissantes.

Cyanogène et paracyanogène.

(Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. LXVI, p. 735 et 795.)

Nous avons constaté, M. Troost et moi, que le paracyanogène passe à l'état de cyanogène en présentant des phénomènes absolument comparables à la vaporisation d'un liquide, et que le cyanogène gazeux se transforme en paracyanogène dans certaines conditions de température et de pression. Nous avons régularisé la préparation du paracyanogène aux dépens du cyanure de mercure; le rendement en paracyanogène pur a été porté à $\frac{40}{100}$ environ du cyanogène du sel de mercure. Nous avons étudié comparativement le paracyanogène extrait du cyanure d'argent et celui préparé au moyen du sel de mercure.

Acide cyanurique, cyamélide et acide cyanique.

(Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. LXVII, p. 1195, et t. LXIX, p. 102.)

Nous sommes parvenus, M. Troost et moi, à préparer, aux dépens de l'acide cyanique en vapeur, l'acide cyanurique ordinaire, cristallisé et soluble, et son isomère, la cyamélide, sans passer par l'acide cyanique liquide, suivant le procédé décrit par M. Wöhler.

Nous avons fait connaître les lois de la transformation isomérique de cette vapeur.

La facilité avec laquelle l'acide cyanique liquéfié se modifie avait empêché de fixer son poids spécifique, sa dilatation à l'état liquide et sa densité de vapeur. Les changements d'état de cet acide donnant à la mesure de sa densité, à des températures différentes, un intérêt tout exceptionnel, nous nous sommes attachés à les déterminer avec précision dans la plus grande étendue possible de l'échelle thermométrique.

Le coefficient de dilatation croît très-rapidement de — 20° à zéro. La densité de l'acide cyanique est 1,156 à — 20° et 1,140 à zéro.

Nous avons mesuré la perte de chaleur qui accompagne la transformation de cet acide en cyamélide, ainsi que l'énorme contraction qui l'accompagne.

On n'avait jusqu'ici, pour calculer les chaleurs dégagées ou absorbées dans les réactions où interviennent les composés cyaniques, d'autre donnée que la chaleur de combustion du cyanogène, déterminée par Dulong. Les résultats de nos recherches sur les isomères de l'acide cyanique permettent de calculer les quantités de chaleur dégagées dans les réactions où les acides oxygénés du cyanogène prennent naissance ou se détruisent.

Sur la volatilisation apparente du silicium.

(Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. LXXIII, p. 443. — Annales de Chimie et de Physique, 5e série, t. VII, p. 454.)

Nous avons constaté, M. Troost et moi, que le silicium, corps fixe à toutes les températures de nos fourneaux, peut se conduire comme une substance volatile lorsqu'on le chauffe en présence du fluorure de silicium ou du chlorure de silicium.

Le transport du silicium tient à ce que le fluorure de silicium forme, au contact du silicium libre, très-fortement chauffé, un sous-fluorure gazeux susceptible de régénérer, par abaissement de température, le fluorure de silicium et le silicium avec lequel ce gaz avait contracté combinaison. Nous avons constaté qu'une quantité limitée de chlorure de silicium peut transporter une quantité considérable de silicium, et que le mécanisme de ce transport est la conséquence de la formation et de la décomposition d'un sous-chlorure de silicium.

Cette volatilisation apparente permet d'obtenir du silicium cristallisé sans l'emploi des dissolvants métalliques.

COMPOSÉS NOUVEAUX DU SILICIUM.

(Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. LXXIII. p 563. — Annales de Chimie et de Physique, 5e série, t. VII, p. 459 et 469. — Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. LXXIV, p. 111, et t. LXXV, p. 1710.)

Le transport du silicium nous a conduit à la découverte du protochlorure de silicium et du sous-fluorure de silicium, et enfin à un très-intéressant mode de préparation d'un corps identique au sesquichlorure de silicium, que M. Friedel a obtenu par des réactions indirectes.

Le sous-fluorure de silicium se décompose avec une telle facilité par abaissement de température, qu'il ne peut être isolé qu'en faisant passer l'étincelle d'induction entre deux pointes de silicium dans une atmosphère de fluorure de silicium.

Quand on fait passer sur du silicium en fusion dans un tube de porcelaine un courant de chlorure de silicium, et que le refroidissement des vapeurs sortant du tube se fait brusquement, on recueille un mélange de bichlorure, de sesquichlorure et de protochlorure de silicium.

Toutes les fois qu'on chauffe fortement la vapeur du bichlorure de sili-

cium avec de l'air, on constate la formation de nombreux oxychlorures de silicium. Nous avons isolé six de ces corps; celui qui se produit le plus facilement, $Si^4O^2Cl^6$, avait été décrit par MM. Friedel et Ladenburg.

Nous avons reconnu que l'un quelconque de ces composés, soumis à l'action de la chaleur, se dédouble en bichlorure de silicium et en oxychlorures plus oxygénés. L'action de la chaleur sur un des oxychlorures permet, par suite, d'obtenir les oxychlorures plus complexes, avec condensation progressive, par des réactions comparables à celles qui donnent les carbures hydrogénés les plus lourds, en partant de l'acétylène.

Nous avons décrit les éthers dérivés de quelques-uns de ces oxychlorures.

Recherches calorimétriques sur le silicium et le bore.

(Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. LXX, p. 185 et 252. — Annales de Chimie et de Physique, 4e série, t. IX, p. 71.)

Nous avons établi qu'un équivalent de silicium dégage plus de deux fois autant de chaleur qu'un équivalent de carbone en s'unissant à la même quantité d'oxygène, et plus de trois fois autant qu'un équivalent de carbone passant à l'état d'oxyde de carbone. La chaleur de transformation isomérique du silicium amorphe en silicium cristallisé se trouve également dans notre Mémoire.

Les propriétés des produits de l'oxydation du silicium rendent impossible toute détermination directe de la chaleur de combustion de ce corps. Il faut nécessairement, pour obtenir cette constante, prendre une voie détournée et passer par des combinaisons intermédiaires. Il nous a même fallu, dans une première série d'expériences, déterminer la chaleur dégagée dans la combinaison du bore avec le chlore, car le silicium ne se combine directement avec ce gaz qu'à la condition d'être mélangé avec du bore amorphe.

Sur quelques réactions des chlorures de bore et de silicium.

(Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. LXXV, p. 1819.)

Les réactions signalées dans ce travail, fait en commun avec M. Troost, permettent d'expliquer les résultats complexes que l'on obtient chaque fois que l'on emploie les chlorures de bore et de silicium en vapeur dans des tubes de porcelaine.

Les vapeurs de chlorure de bore, en passant dans un tube de porcelaine

vernie, agissent sur la couverte et donnent naissance à du chlorure de silicium et à du chlorure double d'aluminium et de potassium. Nous avons également constaté que le chlorure de bore décompose l'alumine pure, la silice pure, la zircone et l'acide titanique, en donnant des chlorures correspondants et de l'acide borique.

Le chlorure de silicium n'a pas d'action sur la couverte feldspathique. Il n'attaque pas l'acide titanique; mais il attaque l'alumine libre et la zircone, c'est-à-dire les oxydes qui jouissent de la propriété de se combiner avec la silice.

Action de l'oxygène sur les chlorures de zirconium et de titane.

(Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. LXXIII, p. 565.)

En faisant passer dans un tube de porcelaine chauffé au rouge un mélange d'oxygène et de chlorure de zirconium, nous avons constaté, M. Troost et moi, que l'oxygène déplace une partie du chlore du chlorure de zirconium et donne un oxychlorure volatil dont la composition correspond à la formule $Zr^4O^2Cl^6$.

Chauffé dans les mêmes conditions, le chlorure de titane donne un oxychlorure dont la formule est $Ti^4O^6Cl^2$.

ACIDE ARSÉNIEUX.

(Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. LXIX, p. 48.)

Nous avons établi, M. Troost et moi, par nos expériences sur l'acide arsénieux vitreux et sur les acides arsénieux octaédrique et prismatique, que les lois de la dilatation des corps isomères dimorphes doivent, au même titre que les densités, intervenir dans la prévision du sens des phénomènes calorifiques qui accompagnent la transformation isomérique ainsi que le changement de forme cristalline.

MANGANÈSE.

(Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. LXXXI, p. 1263. — Annales de Chimie et de Physique, 5e série, t. IX, p. 65.)

Nous avons obtenu, M. Troost et moi, un carbure de manganèse qui présente une structure cristalline; sa composition correspond à la formule Mn^3C. Ce carbure, chauffé avec de l'acide borique, fournit un borure de

manganèse nouveau MnBo très-bien cristallisé. Il présente, comme le carbure, les propriétés thermiques de toute combinaison énergique.

MÉTALLURGIE.

(Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. LXXVI, p. 482, 562; t. LXXX, p. 788, 909, 964; t. LXXXI, p. 264. — Annales des Mines; 1873. — Annales de Chimie et de Physique, 5e série, t. IX, p. 56.)

Dans les Mémoires que nous avons publiés, M. Troost et moi, sur la Métallurgie, nous avons cherché à fixer la solubilité de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone dans le fer, l'acier, et les fontes grises, blanches, manganésées, phosphorées et sulfurées.

Nous avons montré que souvent l'oxyde de carbone extrait de ces métaux fondus ou solidifiés provient de réactions chimiques entre les éléments en présence, et que la production de ce gaz est bien souvent corrélative de l'enrichissement en silicium du métal carburé.

Le rôle du carbone, du silicium et du manganèse dans la Métallurgie du fer ne saurait être précisé avec trop de soin. Nous avons tenté de l'apprécier numériquement en soumettant à une étude calorimétrique les différents produits d'art et leurs éléments libres.

Les aciers et les fontes appartiennent à la catégorie des dissolutions ou des composés constitués avec absorption de chaleur à partir de leurs éléments, tandis que le manganèse plus ou moins carburé forme une combinaison très-stable; car, contrairement à ce que nous avons observé pour le fer, le manganèse dégage beaucoup de chaleur en s'unissant au carbone.

Les ferromanganèses sont très-stables, car ils sont constitués avec un dégagement de chaleur, même en les regardant comme formés de Mn^3C et Fe^5C.

L'union du silicium et du fer ne s'accompagne que d'un dégagement de chaleur à peu près nul pour les proportions de silicium que l'on rencontre dans les produits métallurgiques. Les siliciures de manganèse conduisent à une conclusion complétement différente.

Les phénomènes thermiques permettent de conclure que les fers phosphorés se sont produits avec grand dégagement de chaleur et constituent, par suite, des combinaisons stables, tandis que la formation des fers sulfurés s'accompagne d'un dégagement de chaleur à peine sensible.

Quant aux manganèses sulfurés et phosphorés, leur formation est accompagnée d'un grand dégagement de chaleur; aussi sont-ils plus stables que les produits correspondants du fer.

Il se dégage de notre étude que le rôle du manganèse dans la Métallurgie est dû :

1° A la formation de composés (carbures, siliciures, etc.) qui se produisent avec un dégagement de chaleur plus grand que celui qui correspond aux composés analogues du fer;

2° A la scorification facile de ces composés, qui jouissent de la propriété de s'oxyder en dégageant plus de chaleur que les composés contenant une quantité équivalente de fer.

RECHERCHES PHYSICO-CHIMIQUES.

Mesure des propriétés explosives du chlorure d'azote.

(Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. LXIX.)

M. H. Sainte-Claire Deville et moi avons établi, par de nombreuses déterminations calorimétriques, que l'énergie potentielle due à la combinaison du chlore avec l'azote est de 135280^{kgm}.

Le chlorure d'azote, en détonant spontanément sans que ses éléments, en se séparant, produisent le moindre travail, élèverait de 2128° la température du chlore et de l'azote, soumis alors à l'énorme pression de 5361 atmosphères.

Chaleur de combinaison des acides sulfhydrique et sélénhydrique.

(Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. LXVIII, p. 1554.)

Les acides sulfhydrique et sélénhydrique prennent naissance dans un grand nombre de réactions; j'ai choisi, pour determiner la chaleur de combinaison de ces acides, celles qui se rapprochent le plus des conditions de l'union directe des éléments. Le gaz iodhydrique m'a servi d'intermédiaire pour effectuer la combinaison de l'hydrogène avec le soufre et le sélénium. Ce gaz étant décomposé par les deux corps simples à la température ordinaire, ainsi que je l'ai fait connaître, il suffit de réaliser les expériences

dans le calorimètre de M. Favre pour mesurer l'intensité des phénomènes calorifiques accompagnant la substitution du soufre ou du sélénium à l'iode de l'acide iodhydrique.

En opérant successivement avec les principales variétés de soufre, j'ai constaté que l'acide sulfhydrique se forme avec absorption de chaleur à partir de ses éléments, hydrogène gazeux et soufre insoluble, tandis que ce même acide se forme avec dégagement de chaleur en partant de ses éléments, hydrogène gazeux et soufre octaédrique.

La combinaison de l'hydrogène avec les deux modifications connues du sélénium ne s'effectue qu'avec absorption de chaleur.

Sur la mesure des tensions des vapeurs émises par quelques corps.

(Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. LXXVI, p. 76. — Annales scientifiques de l'École Normale supérieure, 2e série, t. II, p. 267.)

Les tensions maxima des vapeurs émises par des corps susceptibles de se transformer ne peuvent être fixées par les méthodes statiques ou dynamiques connues qu'entre certaines limites de température. En utilisant convenablement la transformation du liquide qui se vaporise, on peut obtenir ces constantes physiques avec précision.

C'est là une méthode indirecte entièrement nouvelle, que M. Troost et moi avons imaginée pour mesurer les tensions maxima de la vapeur de phosphore, lorsque la détermination directe eût été trop difficile et trop dangereuse.

Détermination des constantes physiques de quelques vapeurs susceptibles d'être mélangées les unes avec les autres sans entrer en combinaison.

(Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. LXXXIII, p. 220, 333, 975.)

Les mélanges de vapeurs sans action chimique les unes sur les autres se distinguent quelquefois de composés gazeux dissociés, en constatant que le volume du composé partiellement décomposé est plus petit que la somme calculée des volumes de chacune des vapeurs. Ce calcul ne peut se faire en supposant que les vapeurs aient un coefficient de dilatation constant et égal à celui de l'air, et aussi une loi do compressibilité identique à celle de l'air.

Les expériences que j'ai entreprises avec M. Troost sur les vapeurs de quelques chlorures bouillant au-dessous de 100° ont établi : 1° que, même à 120° au-dessus de leur point d'ébullition, ces vapeurs ont une compressi-

bilité plus grande que celle qui résulterait de la loi de Mariotte; 2° que, dans les mêmes conditions de température, leur coefficient de dilatation est notablement plus élevé que celui de l'air.

Enfin, l'étude des mélanges de ces vapeurs a mis en évidence l'inexactitude qui résulte de l'emploi de la loi de Dalton.

Nous avons fait l'application de nos déterminations numériques à la critique de la méthode de diffusion employée pour la détermination des densités de vapeur.

Sur les spectres du carbone, du bore, du silicium, du titane et du zirconium.

(Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. LXXIII, p. 620.)

Nous avons examiné au spectroscope, M. Troost et moi, l'étincelle d'induction produite dans des atmosphères contenant des vapeurs des chlorures de carbone, de bore, de silicium, de titane et de zirconium.

L'étude comparée des spectres de ces composés nous a permis d'établir que les analogies constatées entre leurs propriétés physiques et chimiques se poursuivent jusque dans les intensités relatives des rayons émis et dans leurs différentes réfrangibilités.

Sur les phénomènes calorifiques qui accompagnent la transformation de l'acide hypo-azotique en acide azotique et l'introduction de ces deux corps dans les composés organiques.

(Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. LXXIII, p. 378.)

Nous sommes arrivés, M. Troost et moi, à constater que les carbures d'hydrogène dans lesquels l'acide hypo-azotique se substitue à l'hydrogène ne gardent pas, comme le chlorure d'azote, la totalité de la chaleur disponible au moment de la réaction.

De nombreuses expériences nous ont permis d'établir que la production des éthers nitriques, comme la nitroglycérine, le coton-poudre, la mannite, etc., s'accompagne d'un dégagement de chaleur beaucoup moindre.

Il en résulte cette conclusion générale, à laquelle M. Berthelot était arrivé de son côté, que, pour une même quantité d'azote fixée dans ces deux groupes de composés organiques, le travail mécanique disponible est beaucoup plus grand dans la nitroglycérine et les autres éthers nitriques que dans la nitrobenzine et les autres produits nitrés de substitution.

LISTE CHRONOLOGIQUE DES MÉMOIRES

Publiés par M. P. HAUTEFEUILLE.

1. Reproduction du rutile et de la brookite, *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LVII, p. 148 ; 1863.

2. Reproduction de l'anatase, *Comptes rendus*, t. LIX, p. 188; 1864.

3. Reproduction du sphène, *Comptes rendus*, t. LIX, p. 698; 1864.

4. Études sur les titanates et les silicates, *Comptes rendus*, t. LIX, p. 732; 1864.

5. Études sur la reproduction des minéraux titanifères (Thèse soutenue devant la Faculté des Sciences), *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. IV, p. 129; 1865.

6. Recherches sur les résines (Thèse soutenue devant la Faculté de Médecine de Paris); 1865.

7. Sur quelques réactions inverses, *Comptes rendus*, t. LXIV, p. 704.

8. Action de la chaleur sur l'acide iodhydrique, *Comptes rendus*, t. LXIV, p. 608; 1867.

9. Action de l'acide iodhydrique sur quelques chlorures et sulfures, *Bulletin de la Société chimique*, p. 198; 1867.

10. Iodure de titane, *Bulletin de la Société chimique*, p. 201; 1867.

11. Sur la production du paracyanogène (en commun avec M. Troost), *Comptes rendus*, t. LXVI, p. 735; 1868.

12. Lois de la transformation du paracyanogène en cyanogène et de la transformation inverse (en commun avec M. Troost), *Comptes rendus*, t. LXVI, p. 795, et *Annales scientifiques de l'École Normale supérieure*, 2e série, t. II, p. 254; 1868.

13. Sur quelques propriétés de l'acide cyanique (en commun avec M. Troost), *Comptes rendus*, t. LXVII, p. 1195; 1868.

14. Lois de la transformation de l'acide cyanique en ses isomères et de la transformation inverse (en commun avec M. Troost), *Comptes rendus*, t. LXVII, p. 1345; 1868.

15. Chaleur de combinaison des acides sulfhydrique et sélénhydrique, *Comptes rendus*, t. LXVIII, p. 1554; 1869.

16. Chaleur de transformation de quelques isomères (en commun avec M. Troost), *Comptes rendus*, t. LXIX, p. 48; 1869.

17. Chaleur de combustion de l'acide cyanique et de ses isomères (en commun avec M. Troost), *Comptes rendus*, t. LXIX, p. 102; 1869.

18. Mesure des propriétés explosives du chlorure d'azote (en commun avec M. H. Sainte-Claire Deville), *Comptes rendus*, t. LXIX, p. 152; 1869.

19. Chaleur de combinaison du bore avec le chlore et avec l'oxygène (en commun avec M. Troost), *Comptes rendus*, t. LXX, p. 185, et *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. IX, p. 71; 1870.

20. Chaleur de combinaison du silicium avec le chlore et avec l'oxygène (en commun avec M. Troost), *Comptes rendus*, t. LXX, p. 252.

21. Sur les phénomènes calorifiques qui accompagnent la transformation de l'acide hypo-azotique en acide azotique et l'introduction de ces deux corps dans les composés organiques (en commun avec M. Troost), *Comptes rendus*, t. LXXIII, p. 378; 1871.

22. Sur la volatilisation apparente du bore et du silicium, existence d'un maximum de la tension de dissociation (en commun avec M. Troost), *Comptes rendus*, t. LXXIII, p. 443, et *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. VII, p. 454; 1871.

23. Sur les sous-chlorures et les oxychlorures de silicium (en commun avec M. Troost), *Comptes rendus*, t. LXXIII, p. 563, et *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. VII, p. 459; 1871.

24. Sur les spectres du carbone, du bore, du silicium, du titane et du zirconium (en commun avec M. Troost), *Comptes rendus*, t. LXXIII, p. 620; 1871.

25. Action de la chaleur sur les oxychlorures de silicium (en commun

avec M. Troost), *Comptes rendus*, t. LXXIV, p. 111, et *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. VII, p. 469; 1872.

26. Sur quelques dérivés organiques des oxychlorures de silicium (en commun avec M. Troost), *Comptes rendus*, t. LXXV, p. 1710; 1872.

27. Sur quelques réactions des chlorures de bore et de silicium (en commun avec M. Troost), *Comptes rendus*, t. LXXV, p. 1819; 1872.

28. Recherches sur les transformations allotropiques du phosphore, 1er Mémoire (en commun avec M. Troost), *Comptes rendus*, t. LXXVI, p. 76; 1873.

29. Recherches sur les transformations allotropiques du phosphore, 2e Mémoire (en commun avec M. Troost), *Comptes rendus*, t. LXXVI, et *Annales scientifiques de l'École Normale supérieure*, 2e série, t. II, p. 269; 1873.

30. Recherches sur l'enrichissement des fontes et de l'acier en silicium (en commun avec M. Troost), *Comptes rendus*, t. LXXVI, p. 482, et *Annales des mines*; 1873.

31. Recherches sur la dissolution des gaz dans la fonte, l'acier et le fer (en commun avec M. Troost), *Comptes rendus*, t. LXXVI, p. 562; 1873.

32. Sur les chlorovanadates, *Comptes rendus*, t. LXXVII, p. 896; 1873.

33. Sur le palladium hydrogéné (en commun avec M. Troost), *Comptes rendus*, t. LXXVIII, p. 686, et *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. II, p. 279; 1874.

34. Sur les chaleurs de combustion des diverses variétés de phosphore rouge (en commun avec M. Troost), *Comptes rendus*, t. LXXVIII, p. 748; 1874.

35. Sur les alliages que forme l'hydrogène avec les métaux alcalins (en commun avec M. Troost), *Comptes rendus*, t. LXXVIII, p. 807, et *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. II, p. 275; 1874.

36. Sur la densité de l'hydrogène combiné aux métaux (en commun avec M. Troost), *Comptes rendus*, t. LXXVIII, p. 968; 1874.

37. Sur la dissolution de l'hydrogène dans les métaux de la famille du fer et sur la décomposition de l'eau à la température ordinaire par le fer (en commun avec M. Troost), *Comptes rendus*, t. LXXX, p. 788; 1875.

38. Recherches sur les fontes manganésifères (en commun avec M. Troost), *Comptes rendus*, t. LXXX, p. 909; 1875.

39. Études calorimétriques sur les carbures de fer et de manganèse; nouveau carbure de manganèse (en commun avec M. Troost), *Comptes rendus*, t. LXXX, p. 964; 1875.

40. Étude calorimétrique sur les siliciures de fer et de manganèse (en commun avec M. Troost), *Comptes rendus*, t. LXXXI, p. 264; 1875.

41. Sur un borure de manganèse cristallisé et sur le rôle du manganèse dans la Métallurgie du fer (en commun avec M. Troost), *Comptes rendus*, t. LXXXI, p. 1263, et *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. IX, p. 65; 1876.

42. Recherches critiques sur certaines méthodes employées pour la détermination des densités de vapeur et sur les conséquences qu'on en tire (en commun avec M. Troost), *Comptes rendus*, t. LXXXIII, p. 220; 1876.

43. Sur les lois de compressibilité et les coefficients de dilatation de quelques vapeurs (en commun avec M. Troost), *Comptes rendus*, t. LXXXIII, p. 333; 1876.

44. Sur les causes d'erreurs qu'entraîne l'application de la loi des mélanges des vapeurs dans la détermination de leur densité (en commun avec M. Troost), *Comptes rendus*, t. LXXXIII, p. 975; 1876.

45. Sur les corps susceptibles de se produire à une température supérieure à celle qui détermine leur décomposition complète (en commun avec M. Troost), *Comptes rendus*, t. LXXXIV, p. 946; 1877.

46. Reproduction de l'albite, *Comptes rendus*, t. LXXXIV, p. 1301; 1877.

47. Reproduction de l'orthose, *Comptes rendus*, t. LXXXV, p. 952; 1877.

48. Reproduction de la tridymite, *Comptes rendus*, t. LXXXVI, p. 1133; 1878.

49. Reproduction du quartz, *Comptes rendus*, t. LXXXVI, p. 1194; 1878.

9635 PARIS. — IMP. DE GAUTHIER-VILLARS, SUCCESSEUR DE MALLET-BACHELIER, QUAI DES AUGUSTINS, 55.